

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-141562

(43)Date of publication of application : 17.05.2002

(51)Int.Cl.

H01L 35/18  
C01G 51/00  
H01L 35/22  
H01L 35/34

(21)Application number : 2000-331819

(71)Applicant : NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED  
INDUSTRIAL & TECHNOLOGY

(22)Date of filing : 31.10.2000

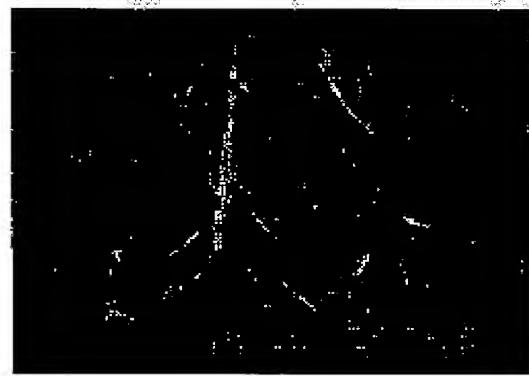
(72)Inventor : FUNAHASHI RYOJI  
MATSUBARA ICHIRO  
SODEOKA MASARU

## (54) COMPOSITE OXIDE EXCELLENT FOR THERMOELECTRIC CONVERSION

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a new material which is composed of elements abundantly existing but having respectively low toxicities and is excellent in its heat resistance and its chemical durability, etc., and further, has a high Seebeck coefficient and good electric conductivity.

**SOLUTION:** By melting and cooling rapidly the raw material obtained by mixing each other in a specific ratio a Bi compound, a Pb compound, an Sr compound, a Ca compound, and a Co compound, a solid material is obtained. Then, by subjecting the solid material to a heat treatment in an oxygen atmosphere, there is grown as a fiber-form single crystal a composite oxide having an excellent thermoelectric conversion performance which is represented by the chemical formula of  $\text{Bi}_{1.6-2.2}\text{Pb}_0-0.25\text{Sr}_{1.1-2.2}\text{Ca}_0-0.8\text{Co}_2\text{O}_{9-x}$  ( $0 \leq x \leq 1$ ).



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 31.10.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3472814

[Date of registration] 19.09.2003

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 特許公報 (B2)

(11)特許番号

特許第3472814号

(P3472814)

(45)発行日 平成15年12月2日 (2003.12.2)

(24)登録日 平成15年9月19日 (2003.9.19)

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

H 01 L 35/18

H 01 L 35/18

C 01 G 51/00

C 01 G 51/00

H 01 L 35/22

H 01 L 35/22

35/34

35/34

A

請求項の数 6 (全 8 頁)

(21)出願番号 特願2000-331819(P2000-331819)  
(22)出願日 平成12年10月31日 (2000.10.31)  
(65)公開番号 特開2002-141562(P2002-141562A)  
(43)公開日 平成14年5月17日 (2002.5.17)  
審査請求日 平成12年10月31日 (2000.10.31)

(73)特許権者 301021533  
独立行政法人産業技術総合研究所  
東京都千代田区霞が関1-3-1  
(72)発明者 舟橋 良次  
大阪府池田市緑丘1丁目8番31号 工業  
技術院大阪工業技術研究所内  
(72)発明者 松原 一郎  
大阪府池田市緑丘1丁目8番31号 工業  
技術院大阪工業技術研究所内  
(72)発明者 袖岡 賢  
大阪府池田市緑丘1丁目8番31号 工業  
技術院大阪工業技術研究所内  
審査官 小野田 誠

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 優れた熱電変換性能を有する複合酸化物

1

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】 化学式:  $B_{1.6-2.2} P_{0-0.25} S_r$   
 $C_{1.1-2.2} a_{0-0.8} C_{0.2} O_{9-x}$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) で表される  
纖維状単結晶である複合酸化物。

【請求項2】  $MO-M' O-M O-MO$  (MはCa又  
はSrであり、M'はBi又はPbである)の順に積み  
重なった岩塩型構造を有する層と、 $CO_2$ 層とが交互  
に積層した構造を有する請求項1に記載の複合酸化物。

【請求項3】 400K (絶対温度)において、 $150 \mu$   
 $V/K$ 以上のゼーベック係数と、 $10 m\Omega cm$ 以下の電  
気抵抗率を有する請求項1又は2に記載の複合酸化物。

【請求項4】 原料混合物を溶融後、融液を急冷して得  
られる固化物を、酸素含有雰囲気中で熱処理することを特  
徴とする請求項1～3のいずれかに記載の複合酸化物の  
製造方法。

10

【請求項5】  $Bi$ 含有物、 $Pb$ 含有物、 $Sr$ 含有物、 $Ca$   
含有物及び $Co$ 含有物を、 $Bi : Pb : Sr : Ca : Co$   
(原子組成比) =  $0.8 \sim 1.2 : 0 \sim 1.2 : 0.8 \sim 1.2 : 0 \sim 1.2 : 2$  の割合で含む混合物を  
原料として用いる請求項4に記載の複合酸化物の製造方法。

【請求項6】 請求項4又は5の方法で得られる複合酸化物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、優れた熱電変換性  
能を有する新規な複合酸化物及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 我が国では、一次供給エネルギーからの

有効なエネルギーの得率は30%程度しかなく、約70%ものエネルギーを最終的には熱として大気中に廃棄している。また、工場やごみ焼却場などにおいて燃焼により生ずる熱も他のエネルギーに変換されることなく大気中に廃棄されている。このように、我々人類は非常に多くの熱エネルギーを無駄に廃棄しており、化石エネルギーの燃焼等の行為から僅かなエネルギーしか獲得していない。

【0003】エネルギーの得率を向上させるためには、大気中に廃棄されている熱エネルギーを利用できるようすることが有効である。そのためには熱エネルギーを直接電気エネルギーに変換する熱電変換は有効な手段である。この熱電変換とは、ゼーベック効果を利用したものであり、熱電変換材料の両端で温度差をつけることで電位差を生じさせて発電を行うエネルギー変換法である。この熱電発電では、熱電変換材料の一端を廃熱により生じた高温部に配置し、もう一端を大気中（室温）に配置して、それぞれの両端に導線を接続するだけで電気が得られ、一般的の発電に必要なモーターやタービン等の可動装置は全く必要ない。このためコストも安く、さらに燃焼等によるガスの排出も無く、熱電変換材料が劣化するまで継続的に発電を行うことができる。

【0004】このように、熱電発電は今後心配されるエネルギー問題の解決の一端を担う技術として期待されているが、熱電発電を実現するためには、高い熱電変換効率を有し、耐熱性、化学的耐久性等に優れた熱電変換材料が必要となる。現在、高い熱電変換効率を有する物質として知られているものは、金属間化合物であり、その中でも、廃熱の温度域である600～1000K程度の温度域で高い変換効率を有する材料は、TeAgSb系金属化合物である。しかしながら、TeやSbは毒性を有する希少元素であり、しかも酸化し易いために空気中では利用できない点等を考慮すると、TeAgSb系金属化合物の実用材としての応用には限界がある。このため、毒性が少なく、存在量の多い元素により構成され、耐熱性、化学的耐久性等に優れ、高い熱電変換効率を有する材料の開発が期待されている。

【0005】耐熱性や化学的耐久性に優れた材料としては金属酸化物が考えられるが、金属酸化物の熱電変換効率は、TeAgSb系金属化合物と比較して一桁低いのが現状である。これは、従来知られている10mΩcm程度以下の電気抵抗率を有する導電性の良好な酸化物は、ゼーベック係数が数十μV/K程度以下の低い値しか示さないためである。

#### 【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明の主な目的は、毒性が低く存在量の多い元素により構成され、耐熱性、化学的耐久性等に優れ、高いゼーベック係数と良好な電気伝導性を有する新規な材料を提供することである。

#### 【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者は、上記した熱電変換材料の現状に鑑みて種々の研究を重ねた結果、Bi化合物、Pb化合物、Sr化合物、Ca化合物及びCo化合物を特定の割合で混合した原料を溶融し急冷して得られる固形物を、酸素雰囲気中で熱処理することによって、優れた熱電変換性能を有する複合酸化物が纖維状の単結晶として成長することを見出し、ここに本発明を完成するに至った。

【0008】即ち、本発明は、下記の複合酸化物、及びその製造方法を提供するものである。

1. 化学式：Bi<sub>1.6~2.2</sub> Pb<sub>0~0.25</sub> Sr<sub>1.1~2.2</sub> Ca<sub>0~0.8</sub> Co<sub>2</sub>O<sub>9-x</sub> (0 ≤ x ≤ 1) で表される複合酸化物。

2. MO-M' O-M' O-MO (MはCa又はSrであり、M'はBi又はPbである) の順に積み重なった岩塩型構造を有する層と、Co<sub>2</sub>O<sub>9</sub>層とが交互に積層した構造を有する請求項1に記載の複合酸化物。

3. 繊維状単結晶である上記項1又は2に記載の複合酸化物。

20 4. 400K (絶対温度)において、150μV/K以上 のゼーベック係数と、10mΩcm以下の電気抵抗率を有する上記項1～3のいずれかに記載の複合酸化物。

5. 原料混合物を溶融後、融液を急冷して得られる固形物を、酸素含有雰囲気中で熱処理することを特徴とする上記項1～4のいずれかに記載の複合酸化物の製造方法。

6. Bi含有物、Pb含有物、Sr含有物、Ca含有物及びCo含有物を、Bi:Pb:Sr:Ca:Co (原子組成比) = 0.8~1.2:0~1.2:0.8~1.2:0~1.2:2の割合で含む混合物を原料として用いる上記項5に記載の複合酸化物の製造方法。

7. 上記項5又は6の方法で得られる複合酸化物。

#### 【0009】

【発明の実施の形態】本発明の複合酸化物は、化学式：Bi<sub>1.6~2.2</sub> Pb<sub>0~0.25</sub> Sr<sub>1.1~2.2</sub> Ca<sub>0~0.8</sub> Co<sub>2</sub>O<sub>9-x</sub> (0 ≤ x ≤ 1) で表されるものである。

【0010】この様な複合酸化物は、400K (絶対温度)において、150μV/K以上の高いゼーベック係数を有し、且つ電気抵抗率10mΩcm以下という良好な電気伝導性を有するものであり、一部変動はあるものの、全体として温度の上昇と共にゼーベック係数が増加し、電気抵抗率が減少する傾向を示す。本発明の複合酸化物は、この様な高いゼーベック係数と低い電気抵抗率を同時に有することによって、熱電変換材料として用いた場合に優れた熱電変換性能を発揮することができる。

【0011】上記した化学式で表される本発明の複合酸化物は、原料混合物を溶融後、融液を急冷して得られる固形物を、酸素含有雰囲気中で熱処理することによって得ることができる。

【0012】原料物質としては、Bi含有物、Pb含有物、Sr含有物、Ca含有物及びCo含有物を用いる。これらの原料物質は、焼成により酸化物を形成し得るものであれば特に限定なく使用でき、金属単体、酸化物、各種化合物（炭酸塩等）等を用いることができる。例えば、Bi源としては酸化ビスマス（Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>）、硝酸ビスマス（Bi（NO<sub>3</sub>）<sub>3</sub>）、塩化ビスマス（BiCl<sub>3</sub>）、水酸化ビスマス（Bi（OH）<sub>3</sub>）、アルコキシド化合物（Bi（OCH<sub>3</sub>）<sub>3</sub>、Bi（OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>）<sub>3</sub>、Bi（OC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>）<sub>3</sub>）等を用いることができ、Pb源としては酸化鉛（PbO）、硝酸鉛（Pb（NO<sub>3</sub>）<sub>2</sub>）、塩化鉛（PbCl<sub>2</sub>）、水酸化鉛（Pb（OH）<sub>2</sub>）、アルコキシド化合物（Pb（OCH<sub>3</sub>）<sub>2</sub>、Pb（OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>）<sub>2</sub>、Pb（OC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>）<sub>2</sub>）等を用いることができ、Sr源としては酸化ストロンチウム（SrO）、塩化ストロンチウム（SrCl<sub>2</sub>）、炭酸ストロンチウム（SrCO<sub>3</sub>）、硝酸ストロンチウム（Sr（NO<sub>3</sub>）<sub>2</sub>）、水酸化ストロンチウム（Sr（OH）<sub>2</sub>）、アルコキシド化合物（Sr（OCH<sub>3</sub>）<sub>2</sub>、Sr（OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>）<sub>2</sub>、Sr（OC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>）<sub>2</sub>）等を用いることができ、Ca源としては酸化カルシウム（CaO）、塩化カルシウム（CaCl<sub>2</sub>）、炭酸カルシウム（CaCO<sub>3</sub>）、硝酸カルシウム（Ca（NO<sub>3</sub>）<sub>2</sub>）、水酸化カルシウム（Ca（OH）<sub>2</sub>）、アルコキシド化合物（Ca（OCH<sub>3</sub>）<sub>2</sub>、Ca（OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>）<sub>2</sub>、Ca（OC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>）<sub>2</sub>）等を用いることができ、Co源としては酸化コバルト（CoO、Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>）、塩化コバルト（CoCl<sub>2</sub>）、炭酸コバルト（CoCO<sub>3</sub>）、硝酸コバルト（Co（NO<sub>3</sub>）<sub>2</sub>）、水酸化コバルト（Co（OH）<sub>2</sub>）、アルコキシド化合物（Co（OC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>）<sub>2</sub>）等を用いることができる。また、本発明の複合酸化物の構成原子を二種以上含む原料物質を使用してもよい。

【0013】原料混合物の溶融条件は、原料物質を均一に溶融できる条件であれば良いが、溶融容器からの汚染や原料成分の蒸発を防止するためには、例えば、アルミナ製ルツボを用いる場合には、1200～1400℃程度に加熱して溶融することが好ましい。加熱時間については特に限定はなく、原料物質が均一に溶融するまで加熱すればよく、通常、30分～1時間程度の加熱時間とすれば良い。加熱手段については、特に限定されず、電気加熱炉、ガス加熱炉等の任意の手段を採用することができる。溶融の際の雰囲気は、空気中や酸素気流中等の酸素含有雰囲気とすればよいが、原料物質が十分量の酸素を含む場合には、不活性雰囲気で溶融しても良い。

【0014】急冷条件については特に限定的ではないが、形成される固化物の少なくとも表面部分がガラス状の非晶質層となる条件で急冷すればよい。例えば、溶融物を金属板上に流し出し、上方から圧縮する等の手段により急冷すればよい。冷却速度は、通常、500℃/秒程度以上とすればよく、10<sup>3</sup>℃/秒以上とすることが

好ましい。

【0015】次いで、急冷により形成された固化物を酸素含有雰囲気中で熱処理することによって、該固化物の表面から複合酸化物が成長する。

【0016】熱処理温度は、880～930℃程度とすればよく、空気中や酸素気流中等の酸素含有雰囲気中で加熱すればよい。酸素気流中で加熱する場合には、例えば、300ml/分程度以下の流量の酸素気流中で加熱すればよい。熱処理時間については、特に限定はなく、目的とする複合酸化物の成長の程度に応じて決めればよいが、通常、60～1000時間程度の加熱時間とすればよい。

【0017】原料物質の混合割合は、目的とする複合酸化物の組成に応じて決めることができる。具体的には、上記固化物の表面の非晶質層部分から複合酸化物が形成される際に、該非晶質部分の溶融物の組成を液相組成として、これと相平衡にある固相の組成の酸化物結晶が成長するので、互いに平衡状態にある融液相と固相（単結晶）の組成の関係によって、出発原料の組成を決めることができる。

【0018】化学式：Bi<sub>1.6～2.2</sub> Pb<sub>0～0.25</sub> Sr<sub>1.1～2.2</sub> Ca<sub>0～0.8</sub> Co<sub>2</sub>O<sub>9-x</sub>（0≤x≤1）で表される本発明の複合酸化物を得るには、例えば、Bi含有物、Pb含有物、Sr含有物、Ca含有物及びCo含有物を、Bi:Pb:Sr:Ca:Co（原子組成比）=0.8～1.2:0.1～1.2:0.8～1.2:0～1.2:2の割合で含む混合物を原料として用いればよい。

【0019】上記した方法によれば、本発明の複合酸化物は、リボン形状を有する纖維状単結晶として成長する。

【0020】酸化物単結晶の大きさは、原料物質の種類、組成比、熱処理条件等により変わり得るが、例えば、長さ10～1000μm程度、幅20～200μm程度、厚さ1～5μm程度の纖維状の酸化物単結晶が形成される。

【0021】後述する実施例1で得られた酸化物単結晶の走査型電子顕微鏡（SEM）写真を図1に示す。図1から判るように、本発明方法で得られる複合酸化物は、リボン形状を有する纖維状単結晶であり、良く成長した面がa-b面であり、厚さ方向がc軸に相当する。

【0022】また、実施例1で得られた酸化物単結晶の透過型電子顕微鏡（TEM）写真を図2に示し、この様な結晶構造の模式図を図3に示す。これらの図から判る様に、上記した方法で得られる複合酸化物は、Coの周囲を六個の酸素が八面体配位した単位格子がその一辺を共有するように層状に広がったCoO<sub>2</sub>層と、M-O-M'-O-M-Oの順で積み重なった岩塙（NaCl）型構造を有する層とがc軸方向に交互に積層した構造を有する。ここで、MはCa又はSrであり、M'は

B<sub>i</sub>又はP<sub>b</sub>である。

【0023】上記した特定組成を有する本発明の複合酸化物は、高いゼーベック係数と低い電気抵抗率を同時に有することによって、熱電変換素子の熱電変換材料として用いた場合に、優れた熱電変換性能を発揮できる。

【0024】更に、本発明の複合酸化物は、毒性が少なく存在量が多い元素によって構成されており、耐熱性、化学的耐久性等が良好であり、熱電変換材料として実用性の高い物質である。

【0025】本発明の複合酸化物を熱電変換材料として用いる場合には、熱電変換素子の構造は公知の熱電変換素子と同様とすればよく、本発明の複合酸化物は、例えば、P型熱電変換材料として用いればよい。

#### 【0026】

【発明の効果】本発明の複合酸化物は、高いゼーベック係数と低い電気抵抗率を同時に有する熱電変換性能に優れた物質であり、しかも耐熱性、化学的耐久性等も良好である。

【0027】該複合酸化物は、従来の金属間化合物材料では不可能であった、空気中において高温で使用可能な熱電変換材料としての応用ができる。従って、本発明の酸化物材料を熱電発電システム中に組み込むことによって、これまで大気中に廃棄されていた熱エネルギーを有效地に利用することが可能となる。

#### 【0028】

【実施例】以下、実施例を挙げて本発明を更に詳細に説明する。

#### 【0029】実施例1

酸化ビスマス (B<sub>12</sub>O<sub>3</sub>)、酸化鉛 (P<sub>b</sub>O)、炭酸ストロンチウム (SrCO<sub>3</sub>)、炭酸カルシウム (CaCO<sub>3</sub>) 及び酸化コバルト (Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) を出発原料として用い、B<sub>i</sub> : P<sub>b</sub> : Sr : Ca : Co (原子比) = 1 : 1 : 1 : 1 : 2 となる様に出発原料を十分に混合した後、アルミナルツボに入れ、電気炉を用いて空気中で 1300°C で 30 分間原料粉末を溶融させた。次いで、この溶融物を銅板上に流し出し、もう一枚の銅板で挟みつけて急冷することによりガラス前駆体を得た。このガラス前駆体を酸素気流中 (150 ml/min)、930°C で 600 時間熱処理することによって、該ガラス前駆体表面に複合酸化物の単結晶を成長させた。

【0030】得られた複合酸化物の走査型電子顕微鏡写真を図 1 に示し、透過型電子顕微鏡写真を図 2 に示す。また、この複合酸化物の単結晶は、化学式: B<sub>i2.05</sub>P<sub>b0.11</sub>Sr<sub>1.90</sub>Ca<sub>0.42</sub>Co<sub>2</sub>O<sub>8.9</sub> で表されるものであった。

【0031】得られた複合酸化物の 100 ~ 973 K (絶対温度) におけるゼーベック係数 (S) の温度依存性を示すグラフを図 4 に示す。図 4 から、この複合酸化物のゼーベック係数は、500 ~ 600 K で急激な低下が見られるものの、その他の温度範囲では、温度上昇とともに増加することが判る。尚、後述する全ての実施例において同様の温度依存性が観察され、400 K 以上の温度で 150 μV/K を上回るゼーベック係数であった。

【0032】更に、該複合酸化物の 100 ~ 973 K (絶対温度) における電気抵抗率 (ρ) の温度依存性を示すグラフを図 5 に示す。図 5 から、該複合酸化物は、温度の上昇に伴って電気抵抗率が減少する半導体的挙動を示し、400 K 以上の温度で 10 mΩ cm を下回る電気抵抗率であった。尚、後述する全ての実施例において、同様の電気抵抗率 (ρ) の温度依存性が観察された。

#### 【0033】実施例 2 ~ 17

表 1 及び表 2 の出発組成の項に示した配合割合となるように出発原料を混合し、実施例 1 と同様にしてガラス前駆体を製造した。次いで、表 1 及び表 2 に示す熱処理温度、熱処理時間及び酸素流量の条件下でガラス前駆体を熱処理することによって、ガラス前駆体表面に複合酸化物の単結晶を成長させた。

【0034】得られた複合酸化物の組成は、全て、化学式: B<sub>i1.6~2.2</sub>P<sub>b0~0.25</sub>Sr<sub>1.1~2.2</sub>Ca<sub>0~0.8</sub>Co<sub>2</sub>O<sub>9-x</sub> (0 ≤ x ≤ 1) で表される組成の範囲内にあった。表 1 及び表 2 の単結晶組成の項には、各実施例で得られた複合酸化物の平均組成を示す。また、各実施例で得られた複合酸化物について、973 K におけるゼーベック係数と電気抵抗率の測定結果も表 1 及び表 2 に示す。

#### 【0035】

#### 【表 1】

No.	出発組成 Bi:Pb:Sr:Ca:Co	熱処理温度 熱処理時間 酸素流量	単結晶平均組成 Bi:Pb:Sr:Ca:Co:O	ゼーベック係数 $\mu\text{VK}^{-1}$ (973K)	抵抗率 $\text{m}\Omega\text{ cm}$ (973K)
1	1.0:1.0:1.0:1.0:2.0	930°C 600時間 150 ml	2.05:0.11:1.90:0.42:2.0:8.9	190	5.7
2	1.0:1.0:1.0:1.0:2.0	880°C 1000時間 0 ml	2.11:0.14:2.01:0.20:2.0:8.8	185	6.1
3	1.0:1.0:1.0:1.0:2.0	930°C 60時間 300 ml	1.97:0.22:1.94:0.40:2.0:9.0	160	3.2
4	0.8:1.0:1.0:1.0:2.0	930°C 600時間 150 ml	1.78:0.20:1.98:0.38:2.0:8.8	155	3.1
5	1.2:1.0:1.0:1.0:2.0	930°C 600時間 150 ml	2.15:0.16:1.96:0.39:2.0:8.8	190	5.5
6	1.0:0.8:1.0:1.0:2.0	930°C 600時間 150 ml	2.18:0.08:1.89:0.49:2.0:8.8	180	5.7
7	1.0:1.2:1.0:1.0:2.0	930°C 600時間 150 ml	1.92:0.21:1.91:0.40:2.0:8.8	170	4.1
8	1.0:1.0:0.8:1.0:2.0	930°C 600時間 150 ml	2.08:0.14:1.43:0.77:2.0:8.8	162	4.0
9	1.0:1.0:1.2:1.0:2.0	930°C 600時間 150 ml	2.00:0.15:2.10:0.21:2.0:8.8	177	4.6
10	1.0:1.0:1.0:0.8:2.0	930°C 600時間 150 ml	2.03:0.12:2.16:0.15:2.0:8.9	187	5.8
11	1.0:1.0:1.0:1.2:2.0	930°C 600時間 150 ml	2.02:0.14:1.58:0.65:2.0:8.9	173	4.9

【0036】

【表2】

No.	出発組成 Bi:Sr:Co	熱処理温度 熱処理時間 酸素流量	単結晶組成 Bi:Sr:Co:O	ゼーベック係数 $\mu\text{VK}^{-1}$ (973K)	抵抗率 $\text{m}\Omega\text{ cm}$ (973K)
12	1.0:1.0:2.0	930°C 600時間 150 ml	2.15:2.11:2.0:8.9	188	6.1
13	1.0:1.0:2.0	900°C 1000時間 150 ml	2.14:2.12:2.0:8.9	190	6.3
14	0.8:1.0:2.0	930°C 600時間 150 ml	2.07:2.11:2.0:8.9	175	5.7
15	1.2:1.0:2.0	930°C 600時間 150 ml	2.18:2.13:2.0:8.9	182	5.5
16	1.0:0.8:2.0	930°C 600時間 150 ml	2.14:2.08:2.0:8.9	193	6.8
17	1.0:1.2:2.0	930°C 600時間 150 ml	2.12:2.17:2.0:8.9	184	5.7

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1で得られた複合酸化物の結晶構造を示す走査型電子顕微鏡写真。

す走査型電子顕微鏡写真。

【図2】実施例1で得られた複合酸化物の結晶構造を示す走査型電子顕微鏡写真。

す透過型電子顕微鏡写真を電子化処理したデータの出力図面。

【図3】本発明の複合酸化物の結晶構造を示す模式図。

【図4】実施例1で得られた複合酸化物のゼーベック係

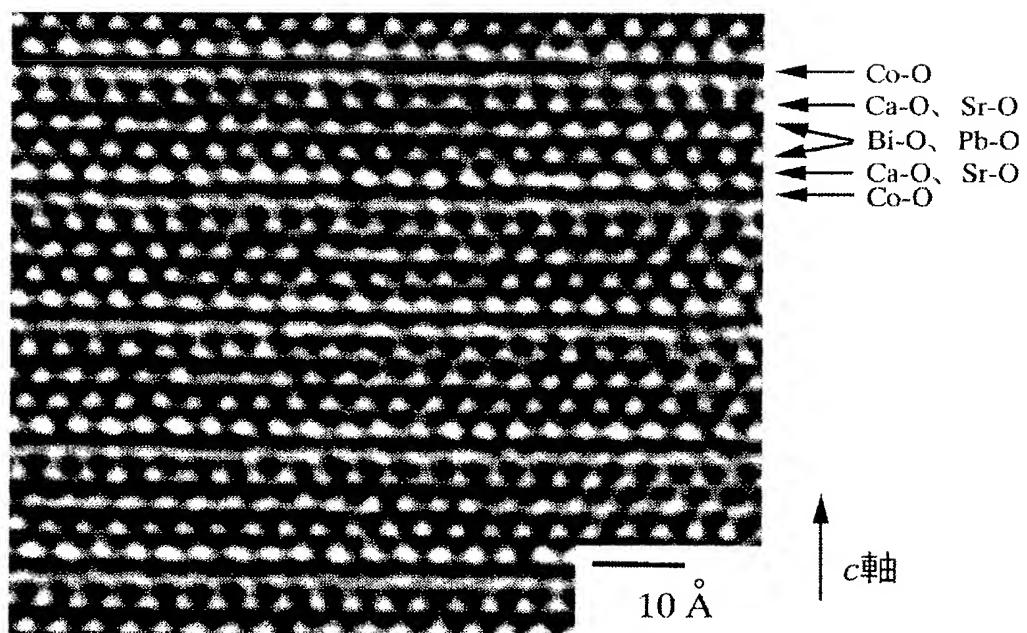
【図1】



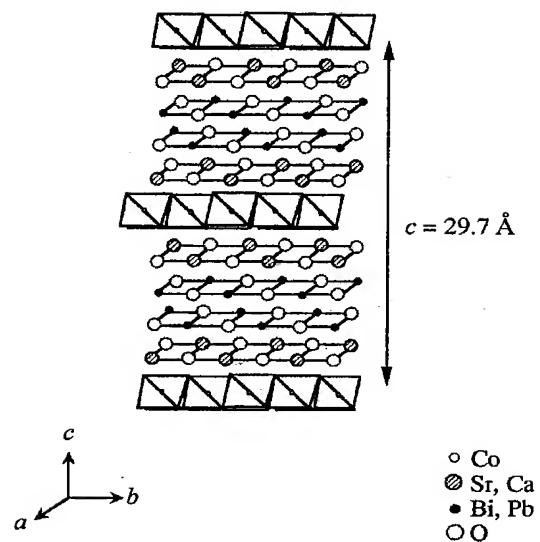
数の温度依存性を示すグラフ。

【図5】実施例1で得られた複合酸化物の電気抵抗率の温度依存性を示すグラフ。

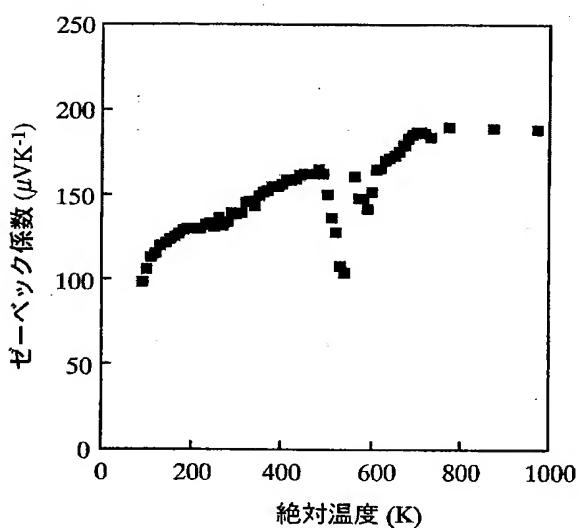
【図2】



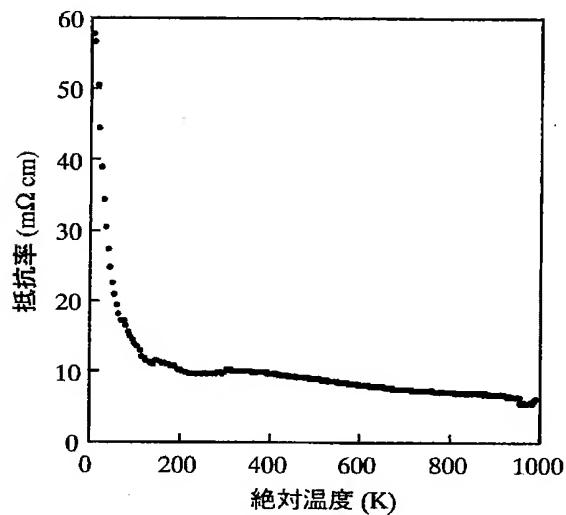
【図3】



【図4】



【図5】



フロントページの続き

(56)参考文献 Ryoji Funahashi, Ichiro Matubara and Satoshi Sodeoka, Thermal properties of  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{20x}$  polycrystalline materials, ALLIED PHYSICS LETTERS, 米国, American Institute of Physics, 2000年4月24日, VOLUME 76, NUMBER 17, 2385頁-2387頁

(58)調査した分野(Int.C1.7, DB名)

H01L 35/18

H01L 35/22